

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302709

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 2 2 F 9/24

識別記号

F I

B 2 2 F 9/24

C

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-114482

(22)出願日 平成10年(1998)4月24日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 佐々木 努

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

(54)【発明の名称】 ニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法

(57)【要約】

【課題】 所望の粒径を有し、品質が極めて安定した、不純物の少ない、ニッケルまたはニッケル合金微粉末を、単純な反応プロセスで短時間に大量に製造できるようにする。

【解決手段】 ニッケル塩を予め溶解してニッケルイオンを含有するように調製されたニッケル水溶液、あるいはニッケル塩および錯化剤を予め溶解してニッケルイオンおよび錯化剤を含有するように調製されたニッケル水溶液を、還元剤を含有する還元剤水溶液中に滴下することによって、ニッケルイオンを還元し、それによって、ニッケルまたはニッケル合金微粉末を析出させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】還元剤を含有する還元剤水溶液中に、ニッケルイオンを含有するニッケル水溶液を注入することによって、ニッケルイオンを還元し、それによって、ニッケルまたはニッケル合金微粉末を析出させる、ニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法。

【請求項2】前記ニッケル水溶液を注入するとき、前記ニッケル水溶液を前記還元剤水溶液に滴下することが行なわれる、請求項1に記載のニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法。

【請求項3】前記還元剤は、ヒドラジン、次亜リン酸アルカリ、および水素化ホウ素アルカリの中から選ばれた少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載のニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法。

【請求項4】前記ニッケル水溶液は、さらに錯化剤を含有する、請求項1ないし3のいずれかに記載のニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法。

【請求項5】前記錯化剤は、オキシカルボン酸またはそのアルカリ金属塩、アンモニアまたはアンモニウム塩、アミン化合物、リン酸塩化合物、およびアミノ酸の中から選ばれた少なくとも1種を含む、請求項4に記載のニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法。

【請求項6】前記ニッケルまたはニッケル合金微粉末は、実質的に球形であり、平均粒径が0.01~3 $\mu\text{m}$ の範囲にある、請求項1ないし5のいずれかに記載のニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法に関するもので、特に、所望の粒径を有するニッケルまたはニッケル微粉末を、単純な反応プロセスで短時間に大量に製造できるようにするための改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】金属微粉末の製造方法として、一般的に、物理的方法と化学的方法とが知られている。物理的方法には、金属を機械的に粉碎する方法、熔融金属を噴霧冷却する方法などがあるが、いずれも微粉末を得ることは困難である。また、アーク放電等により、金属を加熱蒸発させ、雰囲気調整下で金属蒸気を凝集させ、金属微粉末を合成する方法もあるが、設備が高価で、生産性が低く、経済的ではなく、実用的ではない。

【0003】他方、化学的方法には、気相中で金属の生成を行なう気相法と、溶液中で金属の生成を行なう液相法とがある。気相法では、加熱揮発させた金属塩を、還元雰囲気下で還元させることによって、金属微粉末が得られる。しかしながら、気相法は、設備が高価で、生産性が低く、経済的ではなく、実用的ではない。

【0004】他方、液相法としては、金属塩を還元剤により還元する方法、金属イオンを還元剤により還元する

方法などがある。金属塩を還元する方法としては、塩基性炭酸ニッケルを還元する方法（特開昭53-95165号公報参照）や、水酸化ニッケルを還元する方法（特開平5-51610号公報参照）がある。しかし、これらの難溶性のニッケル塩を還元する場合、還元反応に要する時間が長くなり、ニッケル微粉末の生産性を上げることが難しい。

【0005】他方、金属イオン水溶液に還元剤を添加し、ニッケルを還元する方法としては、特開昭50-152300号公報、特開昭53-95165号公報などに記載されたものがある。しかし、これらの方法では、所望の粒径を有する金属粉末を得ることが困難である。また、金属イオンを還元剤により還元する方法であって、所望の粒径の金属微粉末を合成し得る方法としては、特開昭60-238406号公報、特公平3-72683号公報などに記載されたものがある。しかし、特開昭60-238406号公報に記載された方法では、粒径が0.05 $\mu\text{m}$ 以下の金属粉末しか得られない。他方、特公平3-72683号公報に記載された方法では、合成過程が核生成工程と粒成長工程との2段階からなり、それゆえ煩雑であり、また、核生成工程に要する時間がたとえば150分以上と長く、金属微粉末を高い生産性をもって製造することが困難である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この発明は、上述のような従来技術の問題に鑑みてなされたものであり、水系化学還元法に基づき、所望の粒径を有し、品質が極めて安定した、不純物の少ないニッケルまたはニッケル合金微粉末を、比較的単純な反応工程により短時間で大量に製造することができる方法を提供しようとすることを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この発明に係るニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法は、上述した技術的課題を解決するため、還元剤を含有する還元剤水溶液中に、ニッケルイオンを含有するニッケル水溶液を注入することによって、ニッケルイオンを還元し、それによって、ニッケルまたはニッケル合金微粉末を析出させることを特徴としている。

【0008】この発明において、上述のニッケル水溶液の注入のために、好ましくは、このニッケル水溶液を還元剤水溶液に滴下することが行なわれる。この発明において、還元剤としては、たとえば、ヒドラジン、次亜リン酸アルカリ、または水素化ホウ素アルカリなどが用いられる。また、この発明において、好ましくは、ニッケル水溶液は、さらに錯化剤を含有する。

【0009】上述の錯化剤としては、たとえば、オキシカルボン酸もしくはそのアルカリ金属塩、アンモニアもしくはアンモニウム塩、アミン化合物、リン酸塩化合物、またはアミノ酸などが用いられる。また、この発明

において、得られたニッケルまたはニッケル合金微粉末は、好ましくは、実質的に球形であり、平均粒径が0.01~3 $\mu$ mの範囲にある。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、この発明を、その実施形態に関連して説明する。まず、還元剤を含有するpH調整した還元剤水溶液を用意する。他方、ニッケル塩を予め溶解しかつpH調整した、ニッケルイオンを含有するニッケル水溶液、あるいは、ニッケル塩と錯化剤とを予め溶解しかつpH調整した、ニッケルイオンおよび錯化剤を含有するニッケル水溶液を用意する。

【0011】次いで、これら還元剤水溶液およびニッケル水溶液を、0℃~沸点に温度調整した後、ニッケル水溶液を還元剤水溶液に滴下し、ニッケルイオンの還元反応を生じさせ、それによって、ニッケル微粉末を析出させる。次いで、この反応完了後、溶液をろ過し、沈殿物を洗浄し、乾燥することにより、ニッケル微粉末またはニッケル合金微粉末を取り出すことができる。

【0012】上述したニッケル塩としては、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケルなど、水に対して溶解性を持つものであれば、特に限定されることなく、広範囲のものを使用できる。また、これらニッケル塩の2種以上のものを混合して用いてもよい。また、用いられるニッケル塩の種類または添加量を変えることによって、得られるニッケルまたはニッケル合金微粉末の粒径を変えることができる。したがって、ニッケルまたはニッケル合金微粉末の所望の粒径に応じて、用いられるニッケル塩の種類および添加量を選べばよいことになる。

【0013】ニッケル水溶液に錯化剤が含有される場合、錯化剤としては、酢酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸等のオキシカルボン酸、もしくはそのアルカリ金属塩、アンモニア、もしくは塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩、エチレンジアミン、EDTA等のアミン化合物、ヘキサメタリン酸、ピロリン酸等のリン酸塩化合物、グリシン等のアミノ酸の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

【0014】このように、錯化剤が使用されるときには、この錯化剤は、難溶性ニッケル塩の析出を抑制し、反応系を均一にするように作用する。このように、難溶性ニッケル塩の析出を抑制することにより、還元反応時間が短縮され、ニッケルまたはニッケル合金微粉末の生産性が向上する。また、錯化剤は、反応系全体のニッケルイオンの錯安定性のバランスを変化させ、ニッケル還元速度に作用する。したがって、錯化剤の使用量を変化させることにより、核生成と粒成長との各速度が変化し、ニッケルまたはニッケル合金微粉末の粒径を制御することができる。したがって、所望の粒径に応じて、錯化剤の使用量を選べばよいことになる。たとえば、錯化剤として、ニッケルEDTAが用いられる場合には、ニ

ッケル1molに対して、1mol程度またはそれ以下の量でニッケル水溶液中に含有され、クエン酸アルカリが用いられる場合には、2mol程度またはそれ以下の量でニッケル水溶液中に含有される。

【0015】還元剤としては、たとえば、ヒドラジンもしくはヒドラジン化合物、次亜リン酸アルカリ、水素化ホウ素アルカリ等が用いられる。このとき、還元剤に次亜リン酸アルカリを用いると、ニッケル-リン合金微粉末を得ることができる。また、還元剤に水素化ホウ素アルカリを用いると、ニッケル-ホウ素合金微粉末を得ることができる。還元剤の使用量は、還元剤の種類により異なる。ニッケル塩1molを還元するため、ヒドラジンの場合には3~10mol、次亜リン酸アルカリの場合には2.0~4.0mol、水素化ホウ素ナトリウムの場合には1.5~4.0mol程度の各使用量が適当である。また、還元剤の濃度を変えることにより、得られたニッケルまたはニッケル微粉末の粒径を変えることができ、したがって、所望の粒径に応じて、還元剤の濃度を選べばよいことになる。

【0016】上述したような還元剤水溶液のためのpH調整剤、あるいはニッケル水溶液のためのpH調整剤としては、たとえば、塩酸、硫酸、硝酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等を用いることができる。また、反応液、より特定のには還元剤水溶液に、たとえば、界面活性剤、分散剤、保護コロイド等を添加すれば、得られたニッケルまたはニッケル合金微粉末の物性を変化させることができる。

【0017】また、還元剤水溶液にニッケル水溶液を滴下する速度を変えることにより、得られたニッケルまたはニッケル合金微粉末の粒径を変えることができる。したがって、所望の粒径に応じて、ニッケル水溶液の滴下速度を選べばよいことになる。前述したように、反応完了後、溶液からニッケルまたはニッケル合金微粉末を取り出すため、溶液をろ過し、沈殿物を洗浄し、乾燥することが行なわれる。このとき、洗浄には、通常、水を使用するが、用途に応じて、有機溶剤を使用してもよい。また、洗浄後、脱水(脱液)処理を行なってもよい。また、乾燥には、自然乾燥のほか、減圧乾燥や加熱乾燥を適用してもよい。

【0018】このようにして、実質的に球形であり、平均粒径が0.01~3 $\mu$ mの範囲で所望の粒径を有するニッケルまたはニッケル合金微粉末を得ることができる。この発明に係るニッケルまたはニッケル合金微粉末の製造方法は、還元剤水溶液中に、ニッケルイオンを含有するニッケル水溶液を注入する工程を備えることを特徴としていて、好ましい実施形態では、ニッケル水溶液の注入のために、ニッケル水溶液を滴下することが行なわれる。言い換えると、ニッケル水溶液中に還元剤水溶液を注入しないしは滴下するのではない。この後者のように、ニッケル水溶液中に還元剤水溶液を注入しないしは滴

下した場合には、還元剤の拡散のために、還元反応は速やかに進行しない。これに対して、還元剤水溶液中に、ニッケル水溶液を注入しないしは滴下するようにすれば、ニッケルイオンが直ちに還元され、短時間のうちに、所望の粒径を有するニッケルまたはニッケル合金微粉末を合成することができる。

【0019】

【実施例1】水酸化ナトリウム240gを水700mlに溶解したものに、抱水ヒドラジン300gを添加した後、さらに水を加えて、全量を1500mlとして、還元剤水溶液を調整した。この還元剤水溶液を、湯浴上にて60℃に加温した。他方、硫酸ニッケル6水和物517gおよび表1に示す各錯化剤0.9molを水に溶解して、全量を1500mlとすることによって、ニッケルイオンおよび錯化剤を含有するニッケル水溶液を調製した。また、硫酸ニッケル6水和物517gのみを水に溶解して、全量を1500mlとすることによって、ニッケルイオンのみを含有するニッケル水溶液も調製した。これらのニッケル水溶液を、湯浴上にて60℃に加温した。

【0020】次いで、各ニッケル水溶液を、還元剤水溶液中に、500ml／分の割合で添加した。各ニッケル水溶液を添加してから、20～30分後には、反応液中にニッケルイオンがなくなり、反応が終了した。反応終了後、溶液をろ過することにより、ニッケル微粉末を取り出した後、このニッケル微粉末を水洗し、乾燥した。

【0021】得られたニッケル微粉末の、SEM写真により計測した平均粒径が、表1に示されている。

【0022】

【表1】

錯化剤	平均粒径 (μm)
マロン酸	0.2
クエン酸三ナトリウム	0.5
グリシン	0.5
ニトリロ三酢酸	0.4
なし	0.2

表1からわかるように、錯化剤の種類を変えることによ

り、得られたニッケル微粉末の平均粒径を変えることができる。

【0023】

【実施例2】実施例1と同様の還元剤水溶液を調製し、これを湯浴上にて60℃に加温した。他方、硫酸ニッケル6水和物517g、および表2に示すような各添加量をもってクエン酸三ナトリウムを水に溶解して、全量を1500mlとすることによって、ニッケルイオンおよび錯化剤を含有するニッケル水溶液を調製し、これらを湯浴上にて60℃に加温した。

【0024】次いで、還元剤水溶液中に各ニッケル水溶液を500ml／分の割合で添加した。各ニッケル水溶液を添加してから10～20分後には、反応液中にニッケルイオンがなくなり、反応は終了した。反応終了後、溶液をろ過することによって、ニッケル微粉末を取り出し、これを水洗した後、乾燥した。得られたニッケル微粉末の、SEM写真により計測した平均粒径が表2に示されている。

【0025】

【表2】

クエン酸三ナトリウム添加量 (g)	平均粒径 (μm)
120	0.2
250	0.5
400	1.0

表2からわかるように、錯化剤の添加量を変えることにより、得られたニッケル微粉末の平均粒径を変えることができる。

【0026】

【実施例3】水酸化ナトリウム240gを水700mlに溶解したものに、抱水ヒドラジン450gを添加した

後、さらに水を加えて、全量を1500mlとすることによって、還元剤水溶液を調製した。この還元剤水溶液を、湯浴上にて60℃に加熱した。他方、硫酸ニッケル6水和物517g、およびクエン酸三ナトリウム400gを水に溶解して、全量を1500mlとすることによって、ニッケルイオンおよび錯化剤を含有するニッケル水溶液を調製した。このニッケル水溶液を、湯浴上にて60℃に加熱した。

【0027】次いで、還元水溶液中に、ニッケル水溶液を300ml/分の割合で添加した。ニッケル水溶液を添加してから20分後には、反応液中にニッケルイオンがなくなり、反応は終了した。反応終了後、溶液をろ過することによって、ニッケル微粉末を取り出し、これを水洗した後、乾燥した。得られたニッケル微粉末の、SEM写真により計測した平均粒径は、2.7μmであった。

【0028】

【実施例4】水素化ホウ素ナトリウム70gを水に溶解※

\*して全量を1500mlとすることによって、還元剤水溶液を調製した。この還元剤水溶液を、湯浴上にて60℃に加熱した。他方、硫酸ニッケル6水和物172g、および表3に示すような各添加量をもってクエン酸三ナトリウムを水に溶解して、全量を1500mlとすることによって、ニッケルイオンおよび錯化剤を含有する各ニッケル水溶液を調製した。これらのニッケル水溶液を、湯浴上にて60℃に加熱した。

【0029】次いで、還元剤水溶液中に、各ニッケル水溶液を200ml/分の割合で添加した。各ニッケル水溶液を添加してから10～20分後には、反応液中にニッケルイオンがなくなり、反応は終了した。反応終了後、溶液をろ過することによって、ニッケル-ホウ素合金微粉末を取り出し、これを水洗した後、乾燥した。得られたニッケル-ホウ素合金微粉末の、SEM写真により計測した平均粒径が表3に示されている。

【0030】

【表3】

クエン酸三ナトリウム添加量 (g)	平均粒径 (μm)
40	0.01
70	0.04
110	0.09

表3からわかるように、錯化剤としてのクエン酸三ナトリウムの添加量を変えることにより、得られたニッケル-ホウ素合金微粉末の平均粒径を変えることができる。

【0031】

【実施例5】次亜リン酸ナトリウム400gを水に溶解したものに、水酸化ナトリウム120gを添加し、さらに水を加えて、全量を1500mlとすることによって、還元剤水溶液を調製した。この還元剤水溶液を、湯浴上にて60℃に加熱した。他方、硫酸ニッケル6水和物517g、および表4に示すような各添加量をもってクエン酸三ナトリウムを水に溶解して、全量を1500mlとすることによって、ニッケルイオンおよび錯化剤※

※を含有するニッケル水溶液を調製した。これらのニッケル水溶液を、湯浴上にて60℃に加熱した。

【0032】次いで、還元剤水溶液中に、各ニッケル水溶液を200ml/分の割合で添加した。各ニッケル水溶液を添加してから5～10分後には、反応液中にニッケルイオンがなくなり、反応は終了した。反応終了後、溶液をろ過することによって、ニッケル-リン合金微粉末を取り出し、これを水洗した後、乾燥した。得られたニッケル-リン合金微粉末の、SEM写真により計測した平均粒径が表4に示されている。

【0033】

【表4】

クエン酸三ナトリウム添加量 (g)	平均粒径 (μm)
120	0.1
250	0.4
400	0.7

表4からわかるように、錯化剤としてのクエン酸三ナトリウムの添加量を変えることにより、得られたニッケル-リン合金微粉末の平均粒径を変えることができる。

【0034】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、粒度範囲の規制された所望の粒径を有し、品質が極めて安定

した、不純物の少ない、ニッケルまたはニッケル合金微粉末を製造することができ、この発明の工業的価値は極めて高いものである。また、この発明によれば、反応プロセスが単純であり、そのため、安価な設備によって、短時間で大量のニッケルまたはニッケル合金微粉末を製造することができる。また、ニッケル水溶液に含有され

るニッケルイオンは、反応プロセスにおいて、すべて還元され、ニッケルまたはニッケル合金微粉末の生成に無駄なく寄与し得るので、生産性が高く、かつ経済的に極めて有利である。

【0035】この発明によって得られたニッケルまたはニッケル合金微粉末は、たとえば、導電性フィラーとして、塗料、樹脂、ゴム、ペースト、接着剤、インク等に混練して使用されることができる。この発明において、ニッケル水溶液の還元剤水溶液中への注入を、滴下により行ない、ニッケル水溶液を還元剤水溶液に滴下するようにすれば、ニッケル水溶液の注入速度を容易に制御することができるようになり、その結果、得られたニッケルまたはニッケル合金微粉末の粒径の調整が容易になるとともに、再現性を良好なものとすることができる。

【0036】また、この発明において、ニッケル水溶液に錯化剤を含有させると、この錯化剤の作用により、難溶性ニッケル塩の析出が抑制され、反応系が均一にされるので、還元反応時間が短縮され、ニッケルまたはニッケル合金微粉末の生産性がさらに向上する。また、錯化剤は、反応系全体のニッケルイオンの錯安定性のバランスを変化させ、ニッケル還元速度に作用する。したがって、錯化剤の使用量を変化させることにより、核生成と粒成長との各速度が変化し、得ようとするニッケルまたはニッケル合金微粉末の粒径を、たとえば0.01~3  $\mu\text{m}$ の範囲で容易に制御することができる。また、還元剤の種類を選ぶことにより、ニッケル-リン合金、ニッケル-ホウ素合金のようなニッケル合金微粉末を容易に得ることもできる。